



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 816 312 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
07.01.1998 Patentblatt 1998/02

(21) Anmeldenummer: 97109997.3

(22) Anmeldetag: 19.06.1997

(51) Int. Cl.⁶: **C07C 17/16**, C07C 17/38,
C07C 17/386, C07C 17/383,
C07C 19/03, C07C 41/09,
C07C 41/42, C07C 43/04

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

(30) Priorität: 25.06.1996 DE 19625283

(71) Anmelder:
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
65929 Frankfurt am Main (DE)

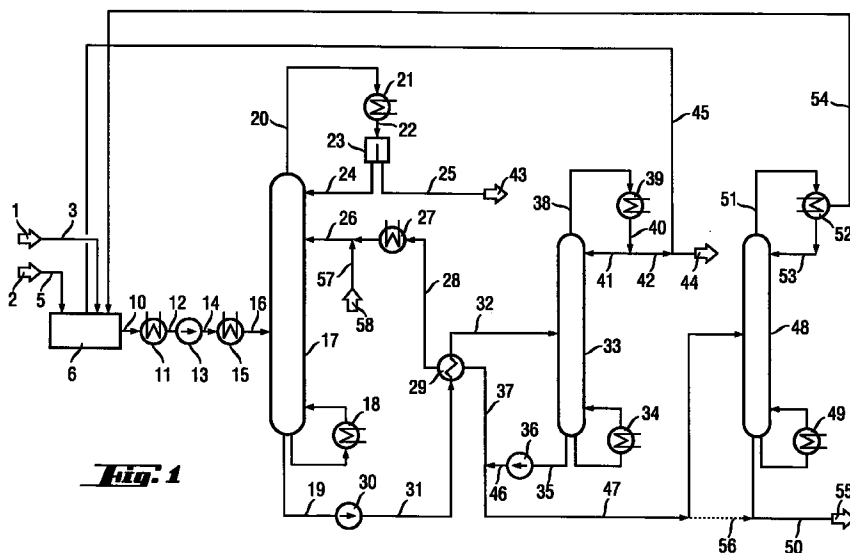
(72) Erfinder:

- Roth, Peter, DI.
65817 Eppstein (DE)
- Leistner, Erhard, DI.
35619 Braunfels (DE)
- Haverkamp, Hans, DI.
65817 Eppstein (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung und Auftrennung eines Gemischs aus Dimethylether und Chlormethan mit Wasser als Extraktionsmittel

(57) Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung und Auftrennung eines Gemischs aus Dimethylether und Chlormethan durch Extraktivdestillation mit Wasser als Extraktionsmittel. Das Gemisch wird durch Reaktion von Methanol mit Chlorwasserstoff hergestellt. Es wird dann einer Extraktivdestillation mit Was-

ser als Extraktionsmittel unterworfen, wobei Chlormethan als Kopfprodukt entsteht. Im nächsten Schritt wird der Dimethylether destillativ abgetrennt, in einem weiteren Schritt wird das Extraktionswasser vom noch vorhandenen Methanol getrennt.



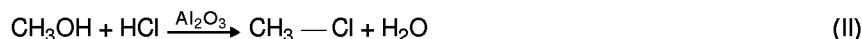
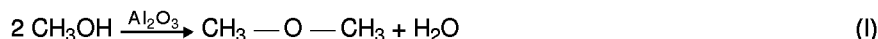
EP 0 816 312 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gemischs aus Dimethylether und Chlormethan, sowie dessen Auftrennung mittels Extraktivdestillation mit Wasser als Extraktionsmittel.

Chlormethan besitzt technische Bedeutung als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen, die dann als Treibgase in Aerosolpackungen Verwendung finden. Dimethylether wird im zunehmendem Maße als Treibmittel in Aerosolpackungen eingesetzt, da es halogenfrei ist, und somit ein geringes Ozonabbaupotential aufweist.

Beide Verbindungen entstehen gemäß den Formelzeilen (I) und (II) bei der Umsetzung von Methanol mit HCl, die technisch zur Reaktionsbeschleunigung häufig an γ - Al_2O_3 -Kontakten durchgeführt wird:



Bislang war es nach dem Stand der Technik üblich, den bei der Chlormethanherstellung anfallenden Dimethylether als Abfall anzusehen, und ihn durch Hydrolyse mit Schwefelsäure zu beseitigen. Da Dimethylether wegen seiner Verwendbarkeit als Treibmittel aber wertvoll ist, bestand der Bedarf für ein Verfahren, das den Zwangsanfall an Dimethylether technisch nutzbar macht.

Die Mischung aus Dimethylether und Chlormethan ist nach dem Stand der Technik destillativ nicht aufarbeitbar, da die Siedepunkte der Komponenten sehr nahe beieinander liegen (Dimethylether $K_p = -24,9^\circ\text{C}$, Chlormethan $K_p = -23,7^\circ\text{C}$), und die Komponenten außerdem ein Azeotrop bilden.

Die Aufgabe bestand somit darin, ein Herstellungs- und Trennverfahren zu entwickeln, das sowohl reinen Dimethylether als auch reines Chlormethan ergibt.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch ein zweistufiges Syntheseverfahren mit angeschlossenem dreistufigen Aufbereitungsverfahren gelöst, das eine Extraktivdestillation mit Wasser beinhaltet.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung und Auftrennung eines Gemischs aus Dimethylether und Chlormethan, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) Methanol mit einem Überschuß an HCl umsetzt,
- b) das in Schritt a) erhaltene Gemisch mit einem Überschuß an Methanol umsetzt,
- c) das in Schritt b) erhaltene Gemisch einer Extraktivdestillationskolonne zuführt,
- d) im oberen Teil der Extraktivdestillationskolonne Wasser als Extraktionsmittel aufgibt,
- e) vom Kopf der Extraktivdestillationskolonne Chlormethan abzieht,
- f) vom Sumpf der Extraktivdestillationskolonne ein Gemisch aus Wasser, Methanol und Dimethylether abzieht und einer ersten Destillationskolonne zuführt,
- g) vom Kopf der ersten Destillationskolonne Dimethylether abzieht,
- h) vom Sumpf der ersten Destillationskolonne ein Gemisch aus Wasser und Methanol abzieht,
- i) das in Schritt h) erhaltene Gemisch in eine zweite Destillationskolonne einspeist,
- k) am Kopf der zweiten Destillationskolonne reines Methanol entnimmt,
- l) am Sumpf der zweiten Destillationskolonne Wasser entnimmt,
- m) das in Schritt k) erhaltene Methanol den in den Schritten a) und b) erwähnten Reaktionen zuführt.

Die Verwendung eines Katalysators für die in den Schritten a) und b) beschriebene Veresterungsreaktion ist bevorzugt. Es kommen beispielsweise γ - Al_2O_3 -Kontakte in Frage.

Bevorzugt geschieht die in Schritt c) beschriebene Gemischförderung dadurch, daß man gasförmig anfallendes Gemisch in einem Kondensator verflüssigt, das Kondensat mit einer Pumpe fördert, und es vor dem Eintritt in die Extraktivdestillationskolonne wieder verdampft.

Vorzugsweise wird die Extraktivdestillation bei Drucken zwischen 1 und 25 bar durchgeführt. Alle verwendeten Kolonnen können von einer beliebigen geeigneten Bauart sein, bevorzugt ist die Verwendung von Füllkörper- oder Packungskolonnen.

In einer Ausführungsform der Erfindung wird die Extraktivdestillationskolonne so betrieben, daß in Schritt g) Dimethylether und Methanol über Kopf abgezogen werden können. Der so erhaltene Produktstrom wird teilweise entnommen und der in den Schritten a) und b) beschriebenen Reaktion zugeführt. Diese Ausführungsform erlaubt mittels einer Gleichgewichtsverschiebung eine Beeinflussung des Verhältnisses der produzierten Mengen an Chlormethan und Dimethylether.

In Figur I ist ein Fließschema für eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt, das im folgenden erläutert wird.

Einem zweistufigen Veresterungsreaktor (6) wird dampfförmiges Methanol (1) über Leitung (3) zugeführt. Außerdem wird gasförmiges HCl (2) über Leitung (5) in den Reaktor (6) eingespeist. Der zweistufige Veresterungsreaktor kann in Form eines zweistufigen Rohrreaktors ausgeführt sein. In der ersten Stufe werden HCl und Methanol in den Reaktor aufgegeben. Die Mengen der Reaktanden sind so bemessen, daß die Stoffmenge an HCl bis zu 20% über der stöchiometrisch zur Reaktion mit dem Methanol nötigen Stoffmenge liegt. Das Gemisch aus HCl und Methanol durchströmt die erste Stufe des Reaktors, die mit einem Katalysator beaufschlagt sein kann. Im Fall einer Gasphasenreaktion verläuft die Reaktion exotherm, so daß eine Kühlung für beide Stufen des Reaktors vorzusehen ist. Das die erste Stufe des Reaktors verlassende Gemisch aus Chlormethan, Wasser und HCl wird mit einer Menge an Methanol gemischt, die bis zu 20% über der Stoffmenge liegt, die stöchiometrisch zur Reaktion mit dem im Gemisch enthaltenen HCl nötig ist. Das Gemisch durchströmt die zweite Stufe des Reaktors, die ebenfalls mit einem Katalysator beaufschlagt sein kann. Die Reaktion kann mit flüssigen oder gasförmigen Reaktanden durchgeführt werden. Im Reaktor (6) laufen die in den Formelzeilen (I) und (II) angegebenen Reaktionen ab. Das den Reaktor verlassende, aus Dimethylether, Chlormethan, Methanol und Wasser bestehende Gemisch wird dann in die Extraktivdestillationskolonne (17) geleitet. Vorzugsweise wird das Gemisch über Leitung (10) zu einem Kondensator (11) geführt und dort verflüssigt, wo es über Leitung (12), eine Pumpe (13) und Leitung (14) zu einem Verdampfer (15) gelangt, bevor es über Leitung (16) in die Extraktivdestillationskolonne (17) eingespeist wird. In der Extraktivdestillationskolonne (17), deren Sumpf mittels des Verdampfers (18) beheizt wird, erfolgt eine Trennung von Dimethylether und Chlormethan. Über Leitung (26) wird im oberen Teil der Extraktivdestillationskolonne (17) Wasser als Extraktionsmittel aufgegeben, dessen Temperatur vorzugsweise zwischen 5 und 50 °C liegt. Wasser schlägt Dimethylether im Sumpf nieder, während Chlormethan als Kopfdampf über Leitung (20) abgezogen und gegebenenfalls dem Kondensator (21) zugeführt wird. Falls der Kopfdampf große Mengen Wasser enthält, was von den Betriebsbedingungen der Extraktivdestillationskolonne (17) abhängt, kann das Kondensat über Leitung (22) in einen Phasenabscheider (23) geleitet werden. Wird ein Phasenabscheider verwendet, so führt man die wäßrige Phase über Leitung (24) auf den Kopf der Extraktivdestillationskolonne (17) zurück. Chlormethan wird dann über Leitung (25) dem Produktlager (43) zugeführt. Wird kein Phasenabscheider verwendet, so kann man einen Teil des Kondensats über Leitung (24) als Rücklauf auf den Kopf der Extraktionsdestillationskolonne (17) zurückführen, entnimmt den verbleibenden Teil, und führt diesen über Leitung (25) dem Produktlager (43) zu. Im Sumpf der Extraktivdestillationskolonne (17) sammelt sich ein Gemisch aus Methanol, Dimethylether und Wasser. Dieses wird über Leitung (19), Pumpe (30) und Leitung (31) gegebenenfalls einem Wärmetauscher (29) zugeführt, in dem es erhitzt wird, und gelangt von dort über Leitung (32) zur ersten Destillationskolonne (33), in der Dimethylether abgetrennt wird. Dimethylether wird als Kopfdampf über Leitung (38) abgenommen und gegebenenfalls einem Kondensator (39) zugeführt. Von dort kann es zum Teil über die Leitungen (40) und (41) als Rücklauf wieder auf den Kopf der ersten Destillationskolonne (33) gelangen, sonst wird es über Leitung (42) entnommen und dem Produktlager (44) zugeführt. Im Sumpf der ersten Destillationskolonne (33), der über den Verdampfer (34) beheizt wird, sammelt sich ein Gemisch aus Methanol und Wasser. Dieses Gemisch wird über Leitung (35) einer Pumpe (36) zugeführt, und geht von dort über Leitung (46) gegebenenfalls zum Teil über Leitung (37) in den Wärmetauscher (29), wo es abgekühlt wird, und gegebenenfalls von dort über Leitung (28) in den Kühler (27), wo eine weitere Abkühlung stattfindet. Von dort wird es über Leitung (26) erneut in die Extraktivdestillationskolonne (17) als Extraktionsmittel aufgegeben. Zum Anfahren der Anlage und zur Ergänzung von Verlusten wird frisches Wasser (58) über Leitung (57) zugeführt. Der verbleibende Teil des Sumpfproduktes der ersten Destillationskolonne (33) wird über Leitung (47) einer zweiten Destillationskolonne (48) zugeführt, in der eine Trennung von Methanol und Wasser erfolgt. Die zweite Destillationskolonne wird vorzugsweise drucklos betrieben. Als Kopfdampf der zweiten Destillationskolonne (48) entnimmt man über Leitung (51) reines Methanol. Dieses kann im Kondensator (52) verflüssigt und zum Teil über Leitung (53) auf den Kopf der zweiten Destillationskolonne (48) zurück geleitet werden. Der verbleibende Teil des Methanols wird über Leitung (54) dem Veresterungsreaktor (6) zugeführt. Im Sumpf der zweiten Destillationskolonne (48) sammelt sich reines Wasser (55) an. Diese wird über Leitung (50) abgeführt. Der Sumpf der zweiten Destillationskolonne (48) wird über den Verdampfer (49) beheizt.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann ausschließlich Chlormethan hergestellt werden. Dazu wird die erste Destillationskolonne (33) in der Weise betrieben, daß Dimethylether und Methanol über Kopf abdestilliert werden. Das entstandene Gemisch wird über Leitung (45) dem Veresterungsreaktor (6) zugeführt, wo durch eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts dann hauptsächlich Chlormethan entsteht. Ein Teil des aus der ersten Destillationskolonne austretenden Reaktionswassers wird dann über die Leitungen (47), (56) und (50) direkt entnommen. In dieser speziellen Ausführungsform der Erfindung ist die zweite Destillationskolonne (48) nicht erforderlich.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die in den Kolonnen auftretenden Kopf- und Sumpftemperaturen in °C im bevorzugten Druckbereich.

	1 bar		25 bar	
Kolonne	Kopf	Sumpf	Kopf	Sumpf
(17)	-24	90	90	200
(33)	-25	100	85	224
(48)	64	100	180	224

Beispiel:

Dem Veresterungsreaktor (6) werden 7,1 t/h Methanol und 5,3 t/h HCl zugeführt. Die zweistufige Reaktion bei 250°C und einem Druck von 4 bar unter Verwendung eines γ -Al₂O₃-Katalysators bewirkt die Entstehung eines Reaktionsgases folgender Zusammensetzung:

Dimethylether: 1,8 t/h
 Methanol: 0,01 t/h
 Chlormethan: 7,3 t/h
 H₂O: 3,29 t/h

Dieses Reaktionsgas wird bei etwa 4 bar und einer tiefsten Temperatur von etwa 10°C vollständig im Kondensator (11) verflüssigt. Das anfallende Kondensat wird mit der Pumpe (13) in den Verdampfer (15) gefördert. Hier erfolgt die teilweise Verdampfung des Kondensats bei 10 bar und etwa 100°C. Als Heizmedium kann hierfür die im Kondensator (11) freiwerdende Kondensationswärme verwendet werden. Das Dampf/Flüssigkeitsgemisch aus (15) wird vollständig in die Extraktivdestillationskolonne (17) eingespeist. Diese wird ebenfalls bei einem Druck von 10 bar betrieben.

Sollte aus unvorhergesehenen Gründen HCl im Reaktionsgas auftreten, kann dieses im Kondensator (11) mittels wäßriger Natronlauge neutralisiert werden. In der Extraktivdestillationskolonne (17) wird Dimethylether in etwa 36 t/h Extraktionswasser mit einem Methanol-Anteil von etwa 2,4 Gew.-% gelöst. Da sich gleichzeitig im Extraktionsmittel eine gewisse Menge Chlormethan löst, wird dieses im unteren Teil der Kolonne ausgestrippt. Die Beheizung erfolgt mittels Heizdampf über den Verdampfer (18). Als Sumpfprodukt der Extraktivdestillation fällt ein Gemisch, bestehend aus:

1,8 t/h Dimethylether
 0,9 t/h Methanol
 39,0 t/h Wasser

an. Der Anteil an Chlormethan in diesem Produktstrom liegt bei etwa 1 ppm.

Als flüssiges Kopfprodukt der Extraktivdestillationskolonne (17) fallen 7,3 t/h Chlormethan mit einem Dimethylether-Anteil von weniger als 20 ppm an. Das Extraktionswasser muß möglichst kalt über Leitung (26) eingespeist werden, vorzugsweise mit etwa 35°C. Die Kopftemperatur der Extraktivdestillationskolonne (17) beträgt etwa 40°C, was die Kondensation des Kopfproduktes mittels Rückkühlwasser ermöglicht. Die Sumpftemperatur beträgt etwa 124°C, so daß die Beheizung mit Niederdruck-Dampf möglich ist.

Mit Hilfe der Pumpe (30) wird der Sumpfauflauf aus der Extraktivdestillationskolonne (17) über den Wärmetauscher (29) vorgewärmt und in die Kolonne (33) eingespeist. Diese wird ebenfalls bei 10 bar betrieben. Als Kopfprodukt fallen hier etwa 1,8 t/h flüssiger Dimethylether bei etwa 40°C an. Der Anteil Chlormethan im Dimethylether liegt bei weniger als 20 ppm. Das Sumpfprodukt aus der ersten Destillationskolonne (33) ist ein Gemisch bestehend aus etwa 40 t/h Wasser mit einem Methanolanteil von etwa 2,4 Gew.-%. Es wird zum überwiegenden Teil (etwa 36 t/h) nach Kühlung auf etwa 35°C erneut in die Extraktivdestillationskolonne (17) eingespeist. Ein Teilstrom des Sumpfproduktes der ersten Destillationskolonne (33) wird in die zweite Destillationskolonne (48) eingeführt. Hier erfolgt bei einem Druck von 1 bar die Trennung des Methanols vom Wasser. Methanol (etwa 0,01 t/h) wird hier als Kopfprodukt gewonnen und erneut in die Reaktion (6) eingespeist. Das Sumpfprodukt ist Wasser (etwa 3,9 t/h) mit einem Methanol-Anteil von etwa 0,08 Gew.-%.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung und Auftrennung eines Gemischs aus Dimethylether und Chlormethan, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) Methanol mit einem Überschuß an HCl umsetzt,
 - b) das in Schritt a) erhaltene Gemisch mit einem Überschuß an Methanol umsetzt,
 - c) das in Schritt b) erhaltene Gemisch einer Extraktivdestillationskolonne zuführt,
 - d) im oberen Teil der Extraktivdestillationskolonne Wasser als Extraktionsmittel aufgibt,
 - e) vom Kopf der Extraktivdestillationskolonne Chlormethan abzieht,
 - f) vom Sumpf der Extraktivdestillationskolonne ein Gemisch aus Wasser, Methanol und Dimethylether abzieht und einer ersten Destillationskolonne zuführt,
 - g) vom Kopf der ersten Destillationskolonne Dimethylether abzieht,
 - h) vom Sumpf der ersten Destillationskolonne ein Gemisch aus Wasser und Methanol abzieht,
 - i) das in Schritt h) erhaltene Gemisch in eine zweite Destillationskolonne einspeist,
 - k) am Kopf der zweiten Destillationskolonne reines Methanol entnimmt,
 - l) am Sumpf der zweiten Destillationskolonne Wasser entnimmt,
 - m) das in Schritt k) erhaltene Methanol den in den Schritten a) und b) erwähnten Reaktionen zuführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Schritten e) und g) erhaltenen Produkte vor ihrer weiteren Verwendung kondensiert werden.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der in Schritt e) aus dem Kopf der Extraktivdestillationskolonne austretende Produktstrom eine Phasentrennung durchläuft.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß während der in Schritt c) beschriebenen Zuführung gasförmig anfallendes Reaktionsgemisch zuerst kondensiert und dann wieder verdampft wird.
 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
 - 1) die erste Destillationskolonne so betrieben wird, daß in Schritt g) Methanol und Dimethylether als Kopfprodukt anfallen, und
 - 2) das in Schritt 1) erhaltene Gemisch den in den Schritten a) und b) beschriebenen Reaktionen im Veresterungsreaktor zugeführt wird, und
 - 3) das in Schritt h) genannte Sumpfprodukt entnommen wird.
 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt 1) erhaltene Gemisch zum Teil auf den Kopf der ersten Destillationskolonne zurückführt.
 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktivdestillation nach Schritt c) bei Drucken zwischen 1 und 25 bar durchgeführt wird.
 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß alle verwendeten Kolonnen als Füllkörper- oder Packungskolonnen ausgeführt werden.
 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Extraktionswasser in Schritt d) mit einer Temperatur zwischen 5 und 50°C in die Extraktivdestillation eingespeist wird.
 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt f) beschriebene Gemisch vor der Aufgabe in die erste Destillationskolonne erwärmt, und daß man das in Schritt h) erwähnte Gemisch vor der Aufgabe in die Extraktivdestillationskolonne abkühlt.
 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmung des in Schritt f) beschriebenen Gemischs in einem Wärmetauscher erfolgt, und daß die Abkühlung des in Schritt h) beschriebenen Gemischs ebenfalls in dem Wärmetauscher erfolgt, und daß das in Schritt h) beschriebene Gemisch vor der Einspeisung in die Extraktivdestillationskolonne in einem Kühler auf eine möglichst niedrige Temperatur abgekühlt wird.
 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Schritten a) und b) beschriebene Reaktion unter Zuhilfenahme eines Katalysators durchgeführt wird.
 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Schritten a) und b) genannten Eduktüberschüsse bis zu 20% der zur Reaktion erforderlichen stöchiometrischen Mengen betragen.

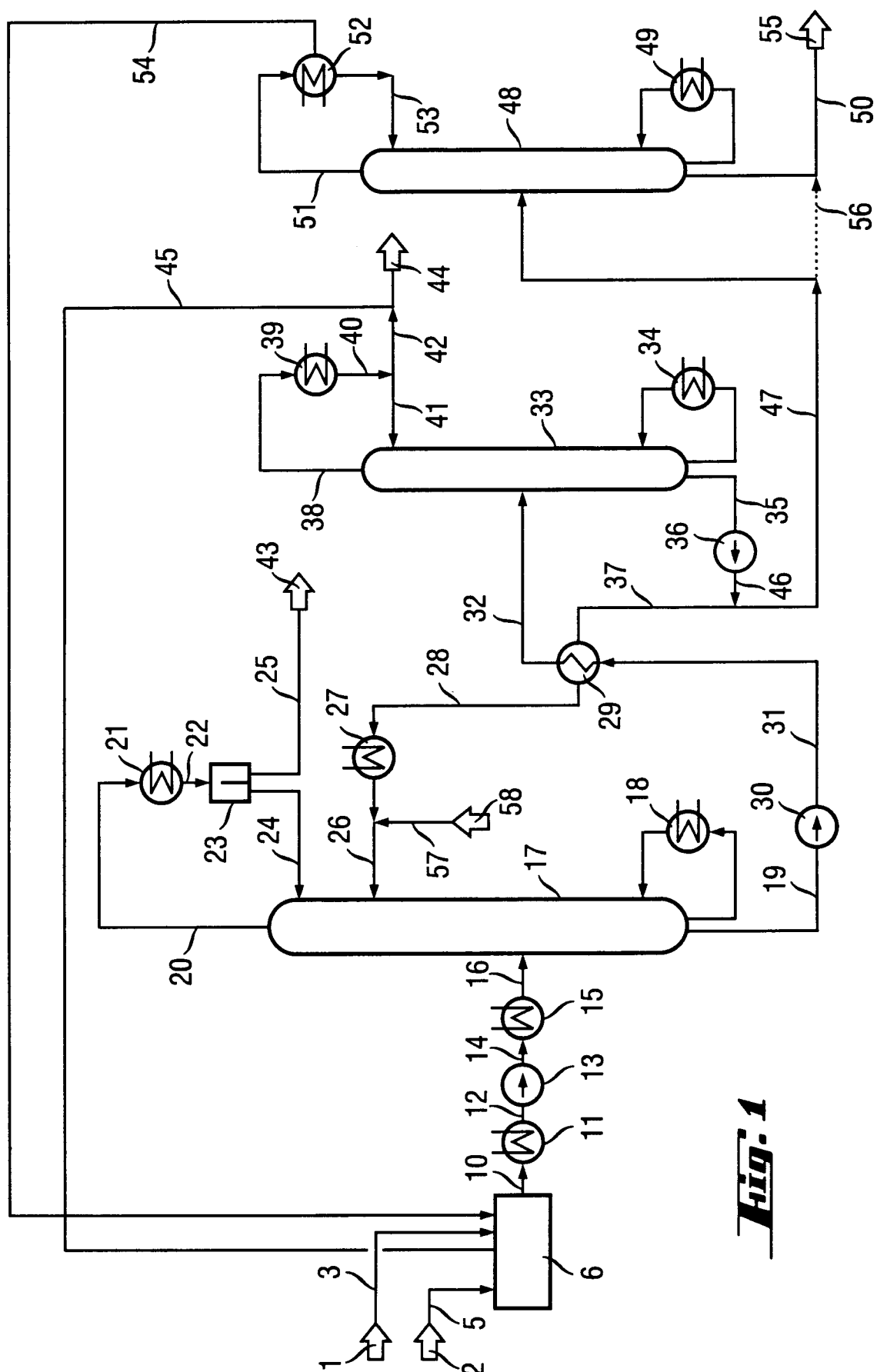
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man

1) einen Teil des in Schritt e) erhaltenen Produkts auf den Kopf der Extraktivdestillationskolonne zurückführt,
und/oder

2) einen Teil des in Schritt g) erhaltenen Produkts auf den Kopf der ersten Destillationskolonne zurückführt,
und/oder

3) einen Teil des in Schritt h) erhaltenen Gemischs der Extraktivdestillationskolonne als Extraktionsmittel
zuführt,
und/oder

4) das in Schritt k) erhaltene Produkt teilweise dem Kopf der zweiten Destillationskolonne zuführt.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 9997

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	US 5 092 966 A (BERG LLOYD ET AL) * das ganze Dokument * ---	1	C07C17/16 C07C17/38 C07C17/386
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8036 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E16, AN 80-62426C XP002040756 & DD 142 183 A (BERGER K H) , 11.Juni 1980 * Zusammenfassung * ---	1	C07C17/383 C07C19/03 C07C41/09 C07C41/42 C07C43/04
A	US 4 220 609 A (MCENTEE HARRY R ET AL) * Ansprüche * ---	1	
A	US 2 421 441 A (E.A. THRONSON) * das ganze Dokument * ---	1	
A	EP 0 124 078 A (MITSUBISHI CHEM IND) * Ansprüche * ---	1	
A	EP 0 039 001 A (HOECHST AG) * Ansprüche * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		16. September 1997	Bonnevalle, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (POMC03)